

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

PC-9170
国際調査報告で
挙げられた文献 計9件
(11) 特許出願公開番号

特開2002-40661

(P 2 0 0 2 - 4 0 6 6 1 A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|----------------|------------|
| G03F 7/039 | 601 | G03F 7/039 601 | 2H025 |
| C08F 2/50 | | C08F 2/50 | 4J002 |
| 220/12 | | 220/12 | 4J011 |
| 220/42 | | 220/42 | 4J100 |
| C08L 5/00 | | C08L 5/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-221889 (P 2000-221889)

(22) 出願日 平成12年7月24日 (2000.7.24)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 仁王 宏之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 妹尾 将秀

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

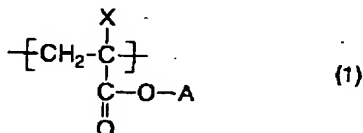
(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 サブクォーターミクロンのパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度なポジ型感放射線性組成物を得る。

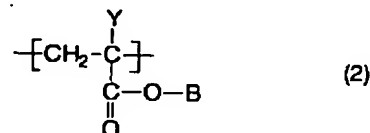
【解決手段】 下記一般式 (1) および一般式 (2) で示される構造単位を含み、かつガラス転移点 T_g が 80℃ 以上 150℃ 以下である重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化1】



(ここで X は炭素数 1 から 6 のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、A は酸素と結合している炭素が 3 級であり、芳香環を含有している 1 価の有機基を表す。)

【化2】

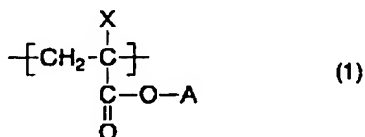


(ここで Y は炭素数 1 から 6 のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、B は脂環式アルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】

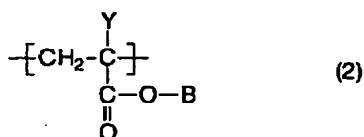
【請求項1】 下記一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含み、かつガラス転移点 T_g が80℃以上150℃以下である重合体(a)、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤(b)を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化1】



(ここでXは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Aは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基を表す。)

【化2】

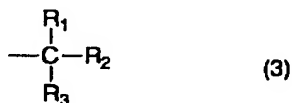


(ここでYは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Bは脂環式アルキル基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)におけるAが下記一般式

(3)で表されることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【化3】

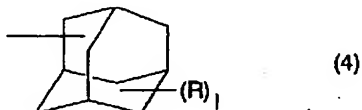


(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互いに同一でも異なってもよく、炭素数1から6の置換されていてもよいアルキル基、炭素数6から15の置換されていてもよいアリール基または炭素数7から16の置換されていてもよいアラルキル基を表す。ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 いずれもが同時にアルキル基になることはない。)

【請求項3】 一般式(2)におけるBが下記一般式

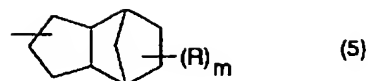
(4)～(6)の少なくとも1つで示されることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【化4】



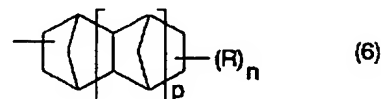
(ここでRはそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素数1から6のアルキル基、 $-\text{COOD}$ 、 $-\text{OD}$ を表す。Dは水素原子または1価の有機基を表す。1は0から15の整数を表す。)

【化5】



(ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。 m は0から15の整数を表す。)

【化6】



(ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。 p は0から3の整数、 n は $6p+11$ の整数を表す。)

【請求項4】 一般式(1)におけるXが塩素原子であることを特徴とする請求項2記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項5】 照射する放射線が電子線、またはX線である請求項1または2記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体集積回路、リソグラフィー用マスクなどの製造に用いられるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体回路、リソグラフィー用マスクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、0.25 μm 以下のサブクォーターミクロンのパターンが高感度で加工できることが必要となってきた。さらに、従来のような比較的長波長の光源を用いるリソグラフィーでは、このような微細な加工を行うことは困難であり、より波長の短い遠紫外線、真空紫外線、X線や電子線を用いたリソグラフィーが検討されており、このような光源に対応したレジストが求められている。

40 【0003】 従来、このような光源に対応したレジストとしてはアクリル系ポリマーを用いたものが知られおり、露光によって、ポリマーの主鎖が切断され、分子量が低下することによって現像液に対する溶解速度が変化する機構を利用したレジストである。

50 【0004】 また、近年、高感度、高解像度の特性を持つ公知のレジスト材料として、化学増幅型のレジストが盛んに検討されている。化学増幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、 t -ブチルエステル基や t -ブトキシカルボニル基でアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を保護し

た樹脂、シリル基で同様に保護した樹脂、ケタール基で同様に保護した樹脂、アセタール基で同様に保護した樹脂、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂等を使用したレジストが知られている。

【0005】また、特開平9-73173号公報には脂環式アルキル基を含有するポリマーを用いた、化学増幅型レジストが示されている。

【0006】

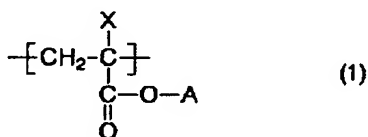
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の主鎖切断型、化学増幅型のいずれのレジストにおいても、解像度と感度は相反する関係にあり、サブクォーターミクロンのパターン加工を行うための解像度を得るには、感度が十分ではないなどの欠点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含み、かつガラス転移点T_gが80℃以上150℃以下である重合体(a)、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤(b)を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物である。

【0008】

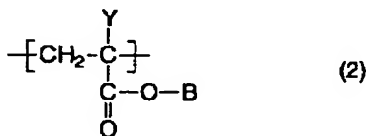
【化7】



【0009】(ここでXは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Aは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基を表す。)

【0010】

【化8】



【0011】(ここでYは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Bは脂環式アルキル基を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に詳細に説明する。発明者らは高解像度でしかも高感度が得られる化学増幅型レジスト用ポリマーを検討した。その結果、特定の構造を持つα置換アクリル酸エステル系モノマー構造単位を含有し、ガラス転移点特定の範囲にあるポリマーを用いることによって、高解像度、高感度が実現できることを見出した。このような重合体を用いることで、化学増幅機構に加え、効率的な主鎖切断によるパタ

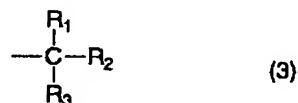
ーン形成が可能となり、高感度で、高解像度のパターンを得ることができる。

【0013】本発明のポジ型感放射線性組成物に用いられる重合体(a)には、一般式(1)で示される構造単位が含まれている。一般式(1)のXで示されるアルキル基の具体的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などが挙げられ、ハロゲン元素としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素などが挙げられる。特に塩素が感度の点で好ましく用いられる。

【0014】一般式(1)のAは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基であればどのようなものでもよいが、下記一般式(3)で示される基が好ましく用いられる。

【0015】

【化9】

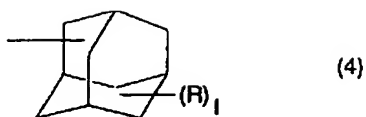


【0016】ここで、R₁、R₂、R₃は互いに同一でも異なってもよく、炭素数1から6の置換されていてもよいアルキル基、炭素数6から15の置換されていてもよいアリール基または炭素数7から16の置換されていてもよいアラルキル基を表す。ただし、R₁、R₂、R₃、いずれもが同時にアルキル基になることはない。

【0017】一般式(3)のR₁、R₂、R₃の具体的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、o-ヒドロキシフェニル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、3, 4-ジヒドロキシフェニル基、3, 5-ジヒドロキシフェニル基、3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチル基、p-メトキシフェニル基、t-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、テトラヒドロピラニルオキシフェニル基などを挙げることができる。本発明のポジ型感放射線性組成物に用いられる重合体(a)には、一般式(1)で示される構造単位に加えて、一般式(2)で示される構造単位が含まれている。一般式(2)のYで示される基は一般式(1)のXと同様の基を用いることができる。一般式(2)のBで表される脂環式アルキル基は脂環構造を含むアルキル基であればどのような基であってもよいが、次の一般式(4)から一般式(6)で表される基のうち少なくとも1つが好ましく用いられる。

【0018】

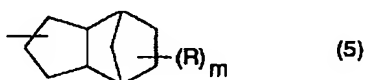
【化10】



【0019】ここでRはそれぞれ同一でも異なっているも良く、炭素数1から6のアルキル基、アルコキシ基、 $-COOD$ 、 $-OD$ を表す。Dは水素原子または1価の有機基を表す。1は0から15の整数を表す。

【0020】

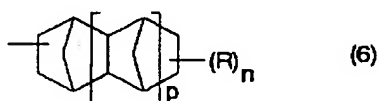
【化11】



【0021】ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。mは0から15の整数を表す。

【0022】

【化12】



【0023】ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。pは0から3の整数、nは6p+11の整数を表す。

【0024】一般式(4)から一般式(6)のRで表されるアルキル基の例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソアミル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

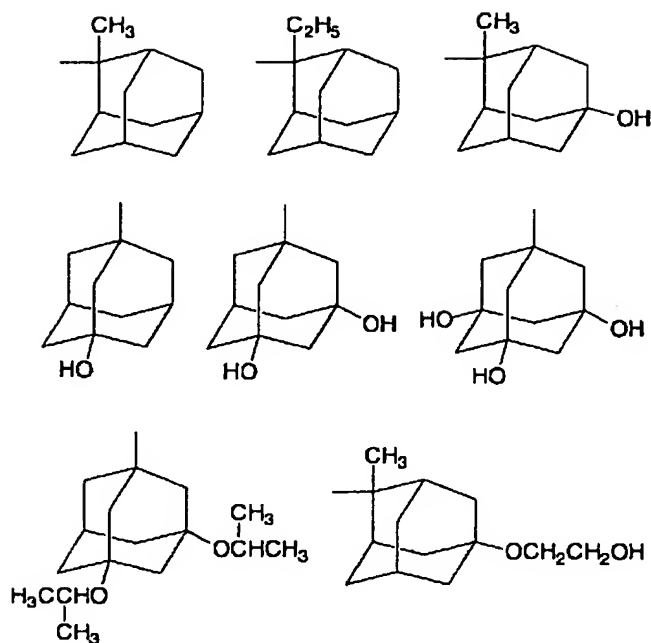
【0025】Dで示される1価の有機基の例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、プロベニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-

ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-2-メチルエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキッドなどを挙げることができる。

【0026】一般式(4)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

【0027】

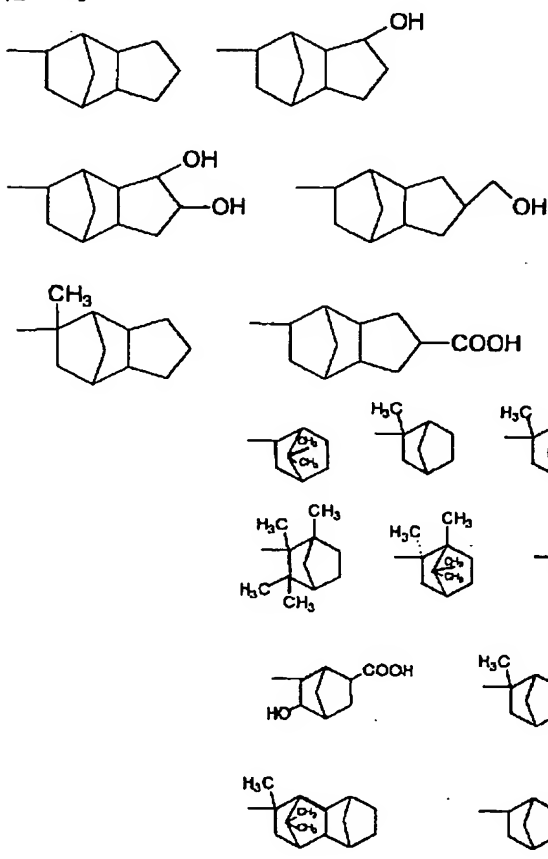
【化13】



【0028】一般式(5)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

【0029】

【化14】

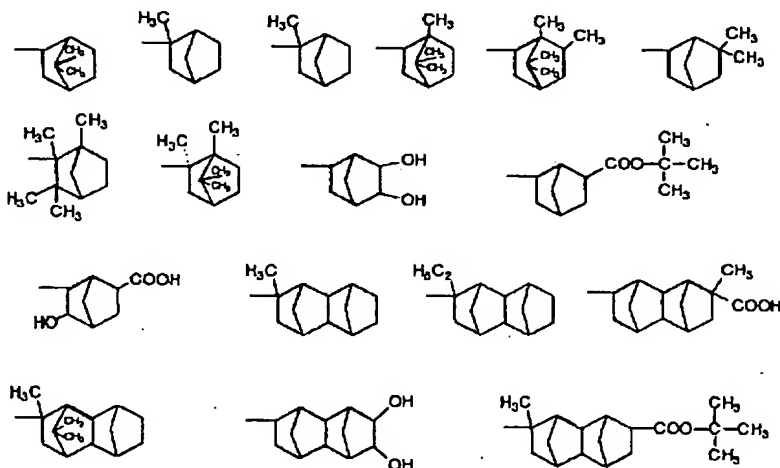


【0030】一般式(6)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

20

【0031】

【化15】



【0032】本発明の重合体(a)の一般式(1)で表される構造単位と一般式(2)で表される構造単位の比率は特に限定されないが、通例、モル比で9:1~1: 50

9の範囲が用いられ、好ましくは9:1~3:7、さらに好ましくは8:2~4:6の範囲である。

【0033】本発明で用いられる重合体(a)は一般式

(1) および一般式(2)で示される構造単位のみを含む重合体であっても良いが、化学増幅型レジストとしての特性を損なわない限り、他のモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー構造としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、メチル α -クロロアクリレート、エチル α -クロロアクリレート、ヒドロキシエチル α -クロロアクリレート、*n*-ブチル α -クロロアクリレート、メチル α -シアノアクリレート、エチル α -シアノアクリレート、ヒドロキシエチル α -シアノアクリレート、イソプロピル α -シアノアクリレート、*n*-ブチル α -シアノアクリレート、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどを挙げることができる。

【0034】本発明で用いられる一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体(a)のガラス転移点T_gは80℃以上150℃以下である。より好ましくは100℃以上150℃以下、さらに好ましくは110℃以上140℃以下の範囲である。T_gは示差走査熱量計(DSC)で求めることができる。T_gが80℃より低すぎると解像度が低下し、150℃より高すぎると感度が低下する。

【0035】本発明で用いられる一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体(a)の重量平均分子量はGPCで測定されるポリスチレン換算で4000~150000、より好ましくは5000~100000である。

【0036】本発明のポジ型感放射線性組成物には、放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤(b)が含まれる。酸発生剤(b)の具体的な例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを挙げることができる。

【0037】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩などを挙げる

ことができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0038】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

【0039】ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0040】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-*p*-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0041】スルホン化合物の具体的な例としては、 β -ケトスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0042】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0043】スルホンイミド化合物の具体的な例としてはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-

(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

【0044】これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。酸発生剤(b)の添加量は通例ポリマーに対して0.01~50重量%であり、より好ましくは0.1~15重量%である。0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する。

【0045】本発明のポジ型感放射線性組成物には溶解抑制剤を添加することができる。溶解抑制剤は酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有し、組成物に添加されることによって、組成物のアルカリ溶解速度を低下させる効果を持ち、酸の作用でアルカリ可溶性となる基が分解することによって、組成物のアルカリ溶解速度が増大する作用を持つ化合物である。溶解抑制剤としてはたとえばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホキシ基などの酸性官能基を含有する化合物で、該酸性官能基の水素原子を酸脱離基で置換した化合物を用いることができる。ここで用いられる酸性官能基を有する化合物としてはヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エチル、没食子酸メチル、ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸などを例として挙げるることができる。

【0046】酸脱離基の具体的な例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、プロペニル基、1-メトキシエチル基、1-メ

チルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオン基、ブチル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレル基、ピバロイル基、イソバレル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルボニル基、メシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシドなどを挙げることができる。

【0047】本発明で用いられる溶解抑制剤として高分子化合物を用いることもできる。高分子の溶解抑制剤としては、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体のヒドロキシ基、カルボキシル基の水素原子を前述の酸脱離基によって置換したものが用いられる。ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体の具体的な例としてはヒドロキシルチレン、 α -メチルヒド

ロキシルチレン、 α -クロロヒドロキシルチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などの重合性二重結合を持つ単量体の少なくとも1種の重合体や、ノボラック樹脂に代表される縮合系重合体などが挙げられる。酸脱離基としては前述の低分子溶解抑制剤に用いられる酸脱離基と同様の基を用いることができる。

【0048】溶解抑制剤は一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体100重量部に対して0~150重量部、好ましくは0~100重量部、より好ましくは0~50重量部である。

【0049】本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤などの添加剤を加えることもできる。

【0050】本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~35重量%となるように調整されるのが好ましい。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、 β -イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエステル類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒が挙げられる。

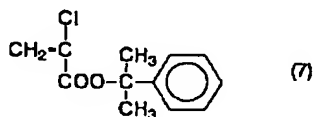
【0051】本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2 μ m~2 μ mの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光し、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

【0052】本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホ

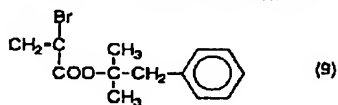
ウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0053】

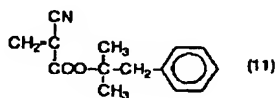
【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されな



【0056】窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のT_gは131℃であった。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、100℃で2分間加熱し、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、



【0059】窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のT_gは123℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.2μmのパターンが得られた。



【0062】窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のT_gは93℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.25μmのパターンが得られた。

【0063】実施例4

実施例1で用いた式(7)と式(8)で示されるモノマーを3:7のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件でDSCを測定し

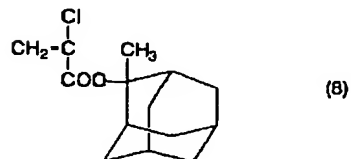
い。

【0054】実施例1

次の式(7)と式(8)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0055】

【化16】



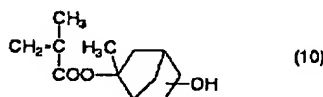
90℃、2分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。2μC/cm²の露光量で、0.15μmのパターンが得られた。

【0057】実施例2

次の式(9)と式(10)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0058】

【化17】

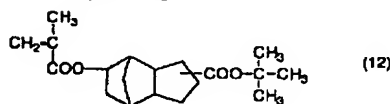


【0060】実施例3

次の式(11)と式(12)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0061】

【化18】



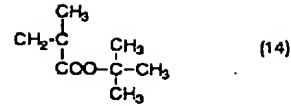
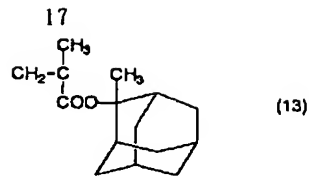
た結果、この共重合体のT_gは147℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.15μmのパターンが得られた。

【0064】比較例1

次の式(13)と式(14)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0065】

【化19】



【0066】窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件下でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは143℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。10μC/cm²の露光量で、0.4μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0067】比較例2
実施例1で用いた式(7)と式(8)で示されるモノマーを1:9のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件下でDSCを測定し

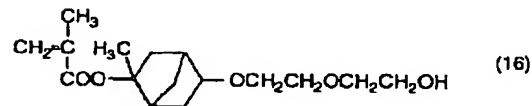
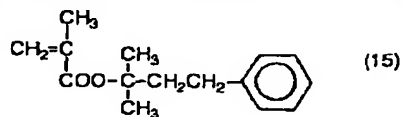
た結果、この共重合体のTgは162℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。8μC/cm²の露光量で、0.25μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0068】比較例3

次の式(15)と式(16)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0069】

【化20】



【0070】窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件下でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは74℃であった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。5μC/cm²の露光量で、0.6μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上述のように特定の構造のα置換アクリル酸エステル構造単位を含む重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有するポジ型感放射線性組成物を用いることによって、高解像度でかつ高感度の組成物を得ることが可能となった。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマート (参考) |
|----------------------------|--|---------------|------------|
| C 0 8 L 33/04 | | C 0 8 L 33/04 | |
| 33/18 | | 33/18 | |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |
| Fターム(参考) | 2H025 AA01 AA02 AB16 AC05 AC06 AD03 BE00 BE10 BF07 BF08 BG00 CB14 CB41 CB60 4J002 BG041 BG051 BG081 BG091 FD206 GP03 4J011 QA03 QA48 SA61 SA63 SA78 SA83 SA87 UA01 UA03 UA04 VA01 WA01 4J100 AL08P AL08Q AM05P AM05Q BA03Q BA15Q BB01P BB01Q BB03P BB03Q BB07P BB07Q BC09Q BC12Q BC43P CA04 DA25 JA37 JA38 | | |